

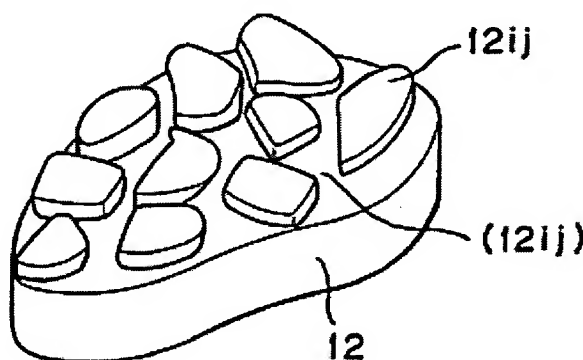
**Radiation image storage panel and process for making the same**

**Patent number:** US4769549  
**Publication date:** 1988-09-06  
**Inventor:** TSUCHINO HISANORI (JP); KANO AKIKO (JP);  
AMITANI KOJI (JP); SHIMADA FUMIO (JP)  
**Applicant:** KONISHIROKU PHOTO IND (JP)  
**Classification:**  
- **international:** G01T1/161; B05D5/00; G03C5/17; G03B42/02  
- **europaean:** G21K4/00  
**Application number:** US19870065150 19870612  
**Priority number(s):** JP19840266912 19841217; JP19840266913 19841217;  
JP19840266914 19841217; JP19840266915 19841217;  
JP19840266916 19841217

Report a data error here

**Abstract of US4769549**

There are disclosed a radiation image storage panel which comprises a stimuable phosphor layer on a support, wherein the stimuable phosphor layer has a fine pillar-shaped block structure, and a process of making a radiation image storage panel having a stimuable phosphor layer on a support, which comprises getting the stimuable phosphor layer having a fine pillar-shaped block structure. Scattering of the stimulation exciting light within the stimuable phosphor layer of the present invention can be markedly reduced since the stimuable phosphor layer has a block structure shaped in fine pillars, whereby it is possible to improve sharpness of the image. Also, radiation sensitivity and graininess of the image can be improved by enlargement of the stimuable phosphor layer without lowering sharpness of the image since lowering in sharpness of the image due to increase of the stimuable phosphor layer is little.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭61-142497

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

③ 公開 昭和61年(1986)6月30日

G 21 K 4/00  
// G 03 B 42/02

6656-2G  
B-6715-2H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全12頁)

⑭ 発明の名称 放射線画像変換パネル及びその製造方法

⑯ 特 願 昭59-266913

⑰ 出 願 昭59(1984)12月17日

⑱ 発 明 者 土 野 久 憲 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内

⑱ 発 明 者 加 野 亜 紀 子 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内

⑱ 発 明 者 網 谷 幸 二 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内

⑱ 発 明 者 島 田 文 生 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内

⑲ 出 願 人 小西六写真工業株式会 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

社

⑳ 代 理 人 弁理士 野田 義親

明 細 書

1. 発明の名称

放射線画像変換パネル及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルにおいて、表面に多数の微細な凹凸パターンを有する支持体と、前記支持体上に前記表面構造をそのまま引き継いだ、微細柱状ブロック構造から成る輝尽性蛍光体層とを有することを特徴とする放射線画像変換パネル。

2) 輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルに於いて、表面に多数の微細な凹凸パターンを有する支持体に前記表面構造をそのまま引き継いだ微細柱状ブロック構造から成る輝尽性蛍光体層を形成する放射線画像変換パネルの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は輝尽性蛍光体を用いた放射線画像変換パネルに関するものであり、さらに詳しくは鮮鋭性の高い放射線画像を与える放射線画像変換パネ

ル及びその製造方法に関するものである。

【従来技術】

X線画像のような放射線画像は病気診断用などに多く用いられている。このX線画像を得るために、被写体を透過したX線を蛍光体層(蛍光スクリーン)に照射し、これにより可視光を生じさせてこの可視光を通常の写真をとるときと同じように銀塩を使用したフィルムに照射して現像した、いわゆる放射線写真が利用されている。しかし、近年銀塩を塗布したフィルムを使用しないで蛍光体層から直接画像を取り出す方法が工夫されるようになった。

この方法としては被写体を透過した放射線を蛍光体に吸収せしめ、しかる後この蛍光体を例えば光又は熱エネルギーで励起することによりこの蛍光体が上記吸収により蓄積している放射線エネルギーを蛍光として放射せしめ、この蛍光を検出して画像化する方法がある。具体的には、例えば米国特許3,859,527号及び特開昭55-12144号には輝尽性蛍光体を用い可視光線又は赤外線を輝尽励起

光としての放射線画像変換方法が示されている。この方法は支持体上に輝尽性蛍光体層を形成した放射線画像変換パネルを使用するもので、この放射線画像変換パネルの輝尽性蛍光体層に被写体を透過した放射線を当てて被写体各部の放射線透過度に対応する放射線エネルギーを蓄積させて潜像を形成し、しかる後にこの輝尽性蛍光体層を輝尽励起光で走査することによって各部の蓄積された放射線エネルギーを放射させてこれを光に変換し、この光の強弱による光信号により画像を得るものである。この最終的な画像はハードコピーとして再生してしも良いし、CRT上に再生してしも良い。

さて、この放射線画像変換方法に用いられる輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルは、前述の蛍光スクリーンを用いる放射線写真法の場合と同様に放射線吸収率及び光変換率(両者を含めて以下「放射線感度」という)が高いことは言うに及ばず画像の粒状性が良く、しかも高鮮鋭性であることが要求される。

ところが、一般に輝尽性蛍光体層を有する放射

また、前記放射線画像変換方法における画像の粒状性は、放射線量子数の場所的ゆらぎ(量子モトル)あるいは放射線画像変換パネルの輝尽性蛍光体層の構造的乱れ(構造モトル)等によって決定されるので、輝尽性蛍光体層の層厚が薄くなると、輝尽性蛍光体層に吸収される放射線量子数が減少して量子モトルが増加したり構造的乱れが顕在化して構造モトルが増加したりして画質の低下を生ずる。よって画像の粒状性を向上させるためには輝尽性蛍光体層の層厚は厚い必要があった。

即ち、前述のように、従来の放射線画像変換パネルは放射線に対する感度及び画像の粒状性と画像の鮮鋭性とが輝尽性蛍光体層の層厚に対してまったく逆の傾向を示すので、前記放射線画像変換パネルは放射線に対する感度と粒状性と鮮鋭性のある程度の犠牲によって作成されてきた。

ところで従来の放射線写真法における画像の鮮鋭性が蛍光スクリーン中の蛍光体の瞬間発光(放射線照射時の発光)の広がりによって決定されるのは周知の通りであるが、これに対し、前述の輝

線画像変換パネルは粒径 $1 \sim 30 \mu$ 程度の粒子状の輝尽性蛍光体と有機結着剤とを含む分散液を支持体あるいは保護層上に塗布・乾燥して形成されるので、輝尽性蛍光体の充填密度が低く(充填率50%)、放射線感度を充分高くするには第6図(a)に示すように輝尽性蛍光体層の層厚を厚くする必要があった。

同図から明らかなように輝尽性蛍光体層の層厚 $200 \mu$ のときに輝尽性蛍光体の附着量は $50 \text{ mg/cm}^2$ であり、層厚が $350 \mu$ までは放射線感度は直線的に増大して $450 \mu$ 以上で飽和する。尚、放射線感度が飽和するのは、輝尽性蛍光体層が厚くなり過ぎると、輝尽性蛍光体粒子間での輝尽発光の散乱のため輝尽性蛍光体層内部での輝尽発光が外部に出てこなくなるためである。

一方、これに対し前記放射線画像変換方法における画像の鮮鋭性は第6図(b)に示すように、放射線画像変換パネルの輝尽発光体層の層厚が薄いほど高い傾向にあり、鮮鋭性の向上のためには、輝尽性蛍光体層の薄層化が必要であった。

輝尽性蛍光体を利用した放射線画像変換方法における画像の鮮鋭性は放射線画像変換パネル中の輝尽性蛍光体の輝尽発光の広がりによって決定されるのではなく、すなわち放射線写真法におけるように蛍光体の発光の広がりによって決定されるのではなく、輝尽励起光の該パネル内での広がり依存して決まる。なぜならばこの放射線画像変換方法においては、放射線画像変換パネルに蓄積された放射線画像情報は時系列化されて取り出されるので、ある時間( $t_i$ )に照射された輝尽励起光による輝尽発光は望ましくは全て採光されその時間に輝尽励起光が照射されていた該パネル上のある画素( $x_i, y_i$ )からの出力として記録されるが、もし輝尽励起光が該パネル内で散乱等により広がり、照射画素( $x_i, y_i$ )の外側に存在する輝尽性蛍光体をも励起してしまうと、上記( $x_i, y_i$ )なる画素からの出力としてその画素よりも広い領域からの出力が記録されてしまうからである。従って、ある時間( $t_i$ )に照射された輝尽励起光による輝尽発光が、その時間( $t_i$ )に輝尽励起光が真に照射され

いた該パネル上の画素 $(x_i, y_i)$ からの発光のみであれば、その発光がいかなる広がりを持つものであろうと得られる画像の鮮鋭性には影響がない。

このような状況の中で、放射線画像の鮮鋭性を改善する方法がいくつか考案されて来た。例えば特開昭55-146447号記載の放射線画像変換パネルの輝尽性蛍光体層中に白色粉体を混入する方法、特開昭55-163500号記載の放射線画像変換パネルを輝尽性蛍光体の輝尽励起波長領域における平均反射率が前記輝尽性蛍光体の輝尽発光波長領域における平均反射率よりも小さくなるように着色する方法等である。しかし、これらの方法は鮮鋭性を改良すると必然的に感度が著しく低下してしまい、好ましい方法とは言えない。

一方これに対し本出願人は既に特願昭59-196365号において前述のような輝尽性蛍光体を用いた放射線画像変換パネルにおける従来の欠点を改良した新規な放射線画像変換パネルとして、輝尽性蛍光体層が結着剤を含有しない放射線画像変換パネルを提案している。これによれば、放射線画像を提供することにある。

#### 【発明の構成】

前記本発明の目的は輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルにおいて、表面に多数の微細な凹凸パターンを有する支持体と、前記支持体上に前記表面構造をそのまま引き継いだ微細柱状ブロック構造から成る輝尽性蛍光体層とを有することを特徴とする放射線画像変換パネル及びその製造方法によって達成される。

次に本発明を具体的に説明する。

第1図(a)は本発明の放射線画像変換パネル(以後意味明晰な場合にはパネルと略称することがある)の断面図である。同図(b)は前記微細柱状ブロック構造を有する輝尽性蛍光体層をまだ設けていない時の、凹凸パターンを有する支持体の厚み方向の断面図である。

前記の支持体上に於る分布パターンは任意であつてよい。第2図に該分布パターンの例として(a)、(b)及び(c)として示した。

尚第1図及び第2図に於いて同記号は機能的に

像変換パネルの輝尽性蛍光体層が結着剤を含有しないので輝尽性蛍光体の充填率が著しく向上すると共に輝尽性蛍光体層の透明性が向上するので、前記放射線画像変換パネルの放射線に対する感度と画像の粒状性が改善されると同時に、画像の鮮鋭性も改善される。

しかしながら前記放射線画像変換方法に於いて、感度、粒状性を損うことなく且つ鮮鋭性の優れた画質の要求は更に厳しくなっている。

#### 【発明の目的】

本発明は輝尽性蛍光体を用いた前記提案の放射線画像変換パネルに関連し、これをさらに改良するものであり、本発明の目的は放射線に対する感度が向上すると共に鮮鋭性の高い画像を与える放射線画像変換パネルを提供することにある。

本発明の他の目的は粒状性が向上すると共に、鮮鋭性の高い画像を与える放射線画像変換パネルを提供することにある。

また前記目的に並んでの本発明の目的は、前記目的を満足する放射線画像変換パネルの製造方法

互いに同義である。

第1図に於いて10はパネル、11ijは支持体の有する凸部であり(11ij)はその凹部である。12は支持体である。13ijは前記凸部11ijをそのまま引き継いだ輝尽性蛍光体の一つ一つの微細柱状ブロックであり、(13ij)は前記凹部(11ij)を引き継いだ一つ一つの微細柱状ブロックである。

前記13ij及び(13ij)によって本発明に係る微細柱状ブロック構造から成る輝尽性蛍光体層13が形成される。

前記凸部11ij及び凹部(11ij)の平均的径は10~400 $\mu$ mが好ましく15~100 $\mu$ mが更に好ましい。

また輝尽性蛍光体層13の厚みはパネルの放射線に対する感度、輝尽性蛍光体の種類等によって異なるが10~1000 $\mu$ mの範囲であることが好ましく、20~800 $\mu$ mの範囲であることが更に好ましい。

更に前記支持体の凹凸面には必要に応じ、輝尽性蛍光体層の接着を助けるための接着層、或は輝尽励起光及び/又は輝尽発光の反射層或は吸収層を設けてもよい。

前記輝尽性蛍光体層13は輝尽性蛍光体の堆積時において支持体面上の凹凸構造を維持して順次結晶生長しながら堆積するため、凹部(11ij)上に生長した微細柱状ブロック(13ij)と、凸部11ij上に生長した微細柱状ブロック13ijとの境界は結晶的に不連続となり、柱状ブロック(13ij)と柱状ブロック13ijとは光学的に互いに独立した構造となる。

そのため、前記光学的に互いに独立な微細柱状ブロック構造を有する輝尽性蛍光体層に輝尽励起光が入射すると、該励起光は微細柱状ブロック構造の光誘導効果により柱状ブロック内面で反射を繰り返しながら外に散逸することなく柱状ブロックの底にまで到達し、吸収されるか或は反射されて再び柱状ブロック内面で反射しながら柱状ブロックの柱方向に出る。従って輝尽励起の機会を増大しながら輝尽発光による画像の鮮鋭性は著しく増大される。

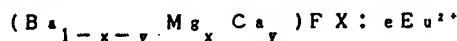
尚本発明においては第3図に示すように、輝尽性蛍光体層13を堆積後、支持体表面の凸部11ijが露出するように輝尽性蛍光体層を研磨した構造の

されている $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{CaSO}_4$ 及び $\text{BaSO}_4$ 等に $\text{Mn}$ 、 $\text{Dy}$ 及び $\text{Tb}$ のうち少なくとも1種を添加した蛍光体、特開昭52-30487号に記載されている $\text{BeO}$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{MgSO}_4$ 及び $\text{CaF}_2$ 等の蛍光体、特開昭53-39277号に記載されている $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ag}$ 等の蛍光体、特開昭54-47883号に記載されている $\text{Li}_2\text{O} \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_x \cdot \text{Cu}$ (但し $x$ は $2 < x \leq 3$ )、及び $\text{Li}_2\text{O} \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_x \cdot \text{Cu}$ 、 $\text{Ag}$ (但し $x$ は $2 < x \leq 3$ )等の蛍光体、米国特許3,859,527号に記載されている $\text{SrS}:\text{Ce}$ 、 $\text{Sm}$ 、 $\text{SrS}:\text{Eu}$ 、 $\text{Sm}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{Sm}$ 及び $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}:\text{Mn}$ 、 $\text{X}$ (但し $\text{X}$ はハロゲン)で表わされる蛍光体が挙げられる。また、特開昭55-12142号に記載されている $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 、 $\text{Pb}$ 蛍光体、一般式が $\text{BaO} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (但し $0.8 \leq x \leq 10$ )で表わされるアルミニウム酸バリウム蛍光体、及び一般式が $\text{M}^{\text{II}}\text{O} \cdot x\text{SiO}_2:\text{A}$ (但し $\text{M}^{\text{II}}$ は $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Cd}$ 又は $\text{Ba}$ であり $\text{A}$ は $\text{Ce}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{Eu}$ 、 $\text{Tm}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Tl}$ 、 $\text{Bi}$ 及び $\text{Mn}$ のうち少なくとも1種であり、 $x$ は $0.5 \leq x \leq 2.5$ である。)で表わされるアルカリ土類金属珪酸塩系蛍光体が挙げられる。また、

パネルであってもよい。

本発明の放射線画像変換パネルにおいて輝尽性蛍光体とは、最初の光もしくは高エネルギー放射線が照射された後に、光的、熱的、機械的、化学的または電気的等の刺激(輝尽励起)により、最初の光もしくは高エネルギーの放射線の照射量に対応した輝尽発光を示す蛍光体を言うが、実用的な面から好ましくは500nm以上の輝尽励起光によって輝尽発光を示す蛍光体である。本発明の放射線画像変換パネルに用いられる輝尽性蛍光体としては、例えば特開昭48-80487号に記載されている $\text{BaSO}_4:\text{Ax}$ (但し $\text{A}$ は $\text{Dy}$ 、 $\text{Tb}$ 及び $\text{Tm}$ のうち少なくとも1種であり、 $x$ は $0.001 \leq x < 1$ モル%である。)で表される蛍光体、特開昭48-80488号記載の $\text{MgSO}_4:\text{Ax}$ (但し $\text{A}$ は $\text{Ho}$ 或いは $\text{Dy}$ のうちいずれかであり、 $0.001 \leq x \leq 1$ モル%である)で表される蛍光体、特開昭48-80489号に記載されている $\text{SrSO}_4:\text{Ax}$ (但し $\text{A}$ は $\text{Dy}$ 、 $\text{Tb}$ 及び $\text{Tm}$ のうち少なくとも1種であり $x$ は $0.001 \leq x < 1$ モル%ある。)で表わされている蛍光体、特開昭51-29889号に記載

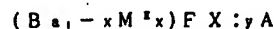
一般式が



(但し $\text{X}$ は $\text{Br}$ 及び $\text{Cl}$ の中の少なくとも1つであり、 $x$ 、 $y$ 及び $e$ はそれぞれ $0 < x+y \leq 0.6$ 、 $xy \neq 0$ 及び $10^{-3} \leq e \leq 5 \times 10^{-3}$ なる条件を満たす数である。)で表されるアルカリ土類弗化ハロゲン化合物蛍光体、特開昭55-12144号に記載されている一般式が



(但し $\text{Ln}$ は $\text{La}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{Gd}$ 及び $\text{Lu}$ の少なくとも1つを、 $\text{X}$ は $\text{Cl}$ 及び/又は $\text{Br}$ を、 $\text{A}$ は $\text{Ce}$ 及び/又は $\text{Tb}$ を、 $x$ は $0 < x < 0.1$ を満足する数を表す。)で表される蛍光体、特開昭55-12145号に記載されている一般式が



以 利 便 白

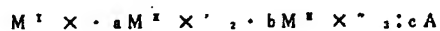
(但し  $M^x$  は、Mg, Ca, Sr, Zn 及び Cd のうちの少なくとも1つを、X は Cl, Br 及び I のうち少なくとも1つを、A は Eu, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, Yb 及び Er のうちの少なくとも1つを、x 及び y は  $0 \leq x \leq 0.6$  及び  $0 \leq y \leq 0.2$  なる条件を満たす数を表す。) で表される蛍光体、特開昭55-84389号に記載されている一般式が  $BaF_x X_{1-x} Ce_y A_{1-y}$  (但し、X は Cl, Br 及び I のうちの少なくとも1つ、A は In, Tl, Gd, Sm 及び Zr のうちの少なくとも1つであり、x 及び y はそれぞれ  $0 < x \leq 2 \times 10^{-1}$  及び  $0 < y \leq 5 \times 10^{-2}$  である。) で表される蛍光体、特開昭55-160078号に記載されている一般式が



(但し  $M^x$  は Mg, Ca, Ba, Sr, Zn 及び Cd のうちの少なくとも1種、A は BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 及び ThO<sub>2</sub> のうちの少なくとも1種、L<sub>n</sub> は Eu, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, Yb, Er, Sm 及び Gd のうちの少なくとも1種であり、X は

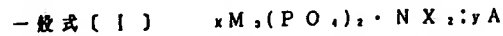
(式中、Re は La, Gd, Y, Lu のうち少なくとも1種、A はアルカリ土類金属、Ba, Sr, Ca のうち少なくとも1種、X 及び X' は F, Cl, Br のうち少なくとも1種を表わす。また、x 及び y は、 $1 \times 10^{-4} < x < 3 \times 10^{-1}$ 、 $1 \times 10^{-4} < y < 1 \times 10^{-1}$  なる条件を満たす数であり、 $n/m$  は  $1 \times 10^{-3} < n/m < 7 \times 10^{-1}$  なる条件を満たす。) で表される蛍光体、及び

一般式

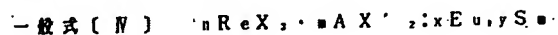
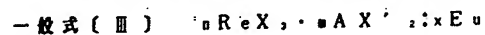


(但し、 $M^x$  は Li, Na, K, Rb, 及び Cs から選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり、 $M^x$  は Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Cu 及び Ni から選ばれる少なくとも一種の二価金属である。 $M^x$  は Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Al, Ga, 及び In から選ばれる少なくとも一種の三価金属である。X, X' 及び X'' は F, Cl, Br 及び I から選ばれる少なくとも一種のハロゲンである。A は Eu, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, Yb, Er, Gd, Lu, Sm,

Cl, Br 及び I のうちの少なくとも1種であり、x 及び y はそれぞれ  $5 \times 10^{-5} \leq x \leq 0.5$  及び  $0 < y \leq 0.2$  なる条件を満たす数である。) で表される希土類元素付活2価金属フルオロハライド蛍光体、一般式が  $ZnS:A$ 、 $CdS:A$ 、 $(Zn, Cd)S:A$ 、 $ZnS:A, X$  及び  $CdS:A, X$  (但し A は Cu, Ag, Au, 又は Mn であり、X はハロゲンである。) で表される蛍光体、特開昭57-148285号に記載されている一般式 (I) 又は (II)、



(式中、M 及び N はそれぞれ Mg, Ca, Sr, Ba, Zn 及び Cd のうち少なくとも1種、X は F, Cl, Br, 及び I のうち少なくとも1種、A は Eu, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, Er, Sb, Tl, Mn 及び Sn のうち少なくとも1種を表す。また、x 及び y は  $0 < x \leq 6$ 、 $0 \leq y \leq 1$  なる条件を満たす数である。) で表される蛍光体、一般式 (III) 又は (IV)



Y, Tl, Na, Ag, Cu 及び Mg から選ばれる少なくとも一種の金属である。

また a は  $0 \leq a < 0.5$  の範囲の数値であり、b は  $0 \leq b < 0.5$  の範囲の数値であり、c は  $0 < c \leq 0.2$  の範囲の数値である。) で表されるアルカリハライド蛍光体等が挙げられる。特にアルカリハライド蛍光体は真空蒸着、スパッタ等の方法で輝尽性蛍光体層を形成させやすく好ましい。

しかし、本発明の放射線画像変換パネルに用いられる輝尽性蛍光体は、前述の蛍光体に限られるものではなく、放射線を照射した後輝尽陽起光を照射した場合に輝尽蛍光を示す蛍光体であればいかなる蛍光体であってもよい。

本発明の放射線画像変換パネルは前記の輝尽性蛍光体の少なくとも一種類を含む一つ若しくは二つ以上の輝尽性蛍光体層から成る輝尽性蛍光体層群であってもよい。また、それぞれの輝尽性蛍光体層に含まれる輝尽性蛍光体は同一であってもよいが異なってもよい。

本発明の放射線画像変換パネルにおいて、用い

られる支持体としては各種高分子材料、ガラス金属等が用いられるが、特に情報記録材料としての取り扱い上可撓性のあるシートあるいはウェブに加工できるものが好適であり、この点から例えばセルロースアセテートフィルム、ポリエステルフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリアミドフィルム、ポリイミドフィルム、トリアセテートフィルム、ポリカーボネイトフィルム等のプラスチックフィルム、アルミニウム、鉄、銅、クロム等の金属シート或は該金属酸化物の被覆層を有する金属シートが好ましい。

また、これら支持体の層厚は用いる支持体の材質等によって異なるが、一般的には $80\mu\text{m}$ ～ $1000\mu\text{m}$ であり、取り扱い上の点からさらに好ましくは $80\mu\text{m}$ ～ $500\mu\text{m}$ である。

本発明の放射線画像変換パネルにおいては、一般的に前記輝尽性蛍光体層が露呈する面に、輝尽性蛍光体層群を物理的にあるいは化学的に保護するための保護層を設けることが好ましい。この保護層は、保護層用塗布液を輝尽性蛍光体層上に直接

エンボッシュ法、光、熱、薬品等で支持体に固着硬化する樹脂を素材とするインクを用いグラビア法或はシルク法等により印刷後乾燥、硬化処理を行う印刷法或は写真蝕刻法によって作ることができる。写真蝕刻法は例えば感光性樹脂板を使用した場合には、まず光に対し不透明部分が島状のパターンを有するマスクを例えばナイロン系感光性樹脂(プリンタイト;東洋紡績株式会社製)の表面に密着させ、感光波長域 $250\sim 400\text{nm}$ の波長を含む紫外線で照射する。露光後にこの感光性樹脂を現像する。この現像によって上記の感光性樹脂の場合非露光部が流され、露光部が凸部として残る。

#### 工程(a):輝尽性蛍光体層13

微細柱状ブロック構造を有する前記輝尽性蛍光体層の形成方法としては、気相堆積法が該柱状ブロック形成の確実性及び感度の面から最も好ましい。

気相堆積法の第1の方法として真空蒸着法がある。該方法に於いては、まず支持体を蒸着装置内に設置した後装置内を排気して $10^{-5}\text{Torr}$ 程度の

塗布して形成してもよいし、あるいはあらかじめ別途形成した保護層を輝尽性蛍光体層上に接着してもよい。保護層の材料としては酢酸セルロース、ニトロセルロース、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、塩化ビニリデン、ナイロン等の通常の保護層用材料が用いられる。

また、この保護層は真空蒸着法、スパッタ法等により、 $\text{SiC}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiN}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ などの無機物質を積層して形成してもよい。

これら保護層の層厚は一般には $0.1\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ 程度が好ましい。

次に本発明のパネルの製造方法について説明する。

本発明は第1図に於いて同図(b)→(a)の順に製造工程が進められる。

工程(b):微細な凹凸パターンを有する支持体  
支持体12面上の凹部(11ij)、凸部11ijよりなる素地パターンは支持体そのものをエンボッシュす

真空度とする。

次いで、前記輝尽性蛍光体の少なくとも一つを抵抗加熱法、エレクトロビーム法等の方法で加熱蒸発させて前記支持体表面に輝尽性蛍光体を所望の厚さに堆積させる。

この結果結着剤を含有しない輝尽性蛍光体層が形成されるが、前記蒸着工程では複数回に分けて輝尽性蛍光体層を形成することも可能である。また、前記蒸着工程では複数の抵抗加熱器あるいはエレクトロビームを用いて共蒸着を行うことも可能である。

蒸着終了後、必要に応じて前記輝尽性蛍光体層の支持体側とは反対の側に好しくは保護層を設け本発明の放射線画像変換パネルが製造される。

尚、保護層上に輝尽性蛍光体層を形成した後、支持体を設ける手順をとってもよい。

また、前記真空蒸着法においては、輝尽性蛍光体原料を複数の抵抗加熱器あるいはエレクトロビームを用いて共蒸着し、支持体上で目的とする輝尽性蛍光体を合成すると同時に輝尽性蛍光体層

を形成することも可能である。

さらに前記真空蒸着法においては、蒸着時必要に応じて被蒸着物(支持体あるいは保護層)を冷却あるいは加熱してもよい。また、蒸着終了後輝尽性蛍光体層を加熱処理してもよい。

第2の方法としてスパッタ法がある。該方法においては、蒸着法と同様に支持体をスパッタ装置内に設置した後装置内を一旦排気して $10^{-4}$ Torr程度の真空度とし、次いでスパッタ用のガスとしてAr, Ne等の不活性ガスをスパッタ装置内に導入して $10^{-3}$ Torr程度のガス圧とする。

次に前記輝尽性蛍光体をターゲットとして、スパッタリングすることにより、前記支持体表面に輝尽性蛍光体を所望の厚さに堆積させる。

前記スパッタ工程では真空蒸着法と同様に複数回に分けて輝尽性蛍光体層を形成することも可能であるし、またそれぞれ異なった輝尽性蛍光体からなる複数のターゲットを用いて、同時あるいは順次、前記ターゲットをスパッタリングして輝尽性蛍光体層を形成することも可能である。

エネルギーで分解することにより、支持体上に結着剤を含有しない輝尽性蛍光体層を得る。

第4図(a)は気相堆積法によってえられた本発明の放射線画像変換パネルの輝尽性蛍光体層及び該層厚に対応する輝尽性蛍光体附着量と放射線感度の関係の一例を表している。

本発明に係る気相堆積法による輝尽性蛍光体層は結着剤を含んでいないので輝尽性蛍光体の附着量(充填率)が従来の輝尽性蛍光体を塗設した輝尽性蛍光体層の約2倍あり、輝尽性蛍光体層単位厚さ当たりの放射線吸収率が向上し放射線に対して高感度となるばかりか、画像の粒状性が向上する。

更に前記気相堆積法による輝尽性蛍光体層は透明性に優れており、輝尽誘起光及び輝尽発光の透過性が高く、従来の塗設法による輝尽性蛍光体層より層厚を厚くすることが可能であり、放射線に対して一層高感度となる。

前記のようにして得られた微細柱状ブロック構造の輝尽性蛍光体層を有する本発明のパネル鮮鋭性の一例を第4図(b)に示す。

スパッタ終了後、真空蒸着法と同様に必要に応じて前記輝尽性蛍光体層の支持体側とは反対の側に好ましくは保護層を設け本発明の放射線画像変換パネルが製造される。尚、保護層上に輝尽性蛍光体層を形成した後、支持体を設ける手順をとってもよい。

前記スパッタ法においては、複数の輝尽性蛍光体原料をターゲットして用い、これを同時あるいは順次スパッタリングして、支持体上で目的とする輝尽性蛍光体を合成すると同時に輝尽性蛍光体層を形成することも可能である。また、前記スパッタ法においては、必要に応じて $O_2$ ,  $H_2$ 等のガスを導入して反応性スパッタを行ってもよい。

さらに前記スパッタ法においては、スパッタ時必要に応じて被蒸着物(支持体あるいは保護層)を冷却あるいは加熱してもよい。またスパッタ終了後輝尽性蛍光体層を加熱処理してもよい。

第3の方法としてCVD法がある。該方法は目的とする輝尽性蛍光体あるいは輝尽性蛍光体原料を含有する有機金属化合物を熱、高周波電力等の

本発明のパネルは微細柱状ブロック構造の光誘導効果により、輝尽誘起光が柱状ブロック内面で反射を繰り返して、柱状ブロック外に散逸することが少ないので、従来のパネルの特性を示す第6図(b)と比較すると明らかなように、画像の鮮鋭性が向上すると共に輝尽性蛍光体の層厚の増大にもなう鮮鋭性の低下を小さくすることが可能である。

本発明の放射線画像変換パネルは第5図に概略的に示される放射線画像変換方法に用いられた場合、優れてた鮮鋭性粒状性及び感度を与える。すなわち、第5図において、51は放射線発生装置、52は被写体、53は本発明の放射線画像変換パネル、54は輝尽誘起光源、55は該放射線画像変換パネルより放射された輝尽発光を検出する光電変換装置、56は55で検出された信号を画像として再生する装置57は再生された画像を表示する装置、58は輝尽誘起光と輝尽発光とを分離し、輝尽発光のみを透過させるフィルターである。尚55以降は53からの光情報を何らかの形で画像として再生できるもの



であればよく、上記に限定されるものではない。

第5図に示されるように放射線発生装置51からの放射線は被写体52を通して本発明の放射線画像変換パネル53に入射する。この入射した放射線は放射線画像変換パネル53の輝尽性蛍光体層に吸収され、そのエネルギーが蓄積され放射線透過像の蓄積像が形成される。次にこの蓄積像を輝尽励起光源54からの輝尽励起光で励起して輝尽発光として放出せしめる。本発明の放射線画像変換パネル53は、輝尽性蛍光体層が微細柱状ブロック構造を有しているため、上記輝尽励起光による走査の際に、輝尽励起光が輝尽性蛍光体層中で拡散するのが抑制される。

放射される輝尽発光の強弱は蓄積された放射線エネルギー量に比例するので、この光信号を例えば光電子増倍管等の光電変換装置55で光電変換し、画像再生装置56によって画像として再生し画像表示装置57によって表示することにより、被写体の放射線透過像を観察することができる。

以 予 登 白

換パネルAに管電圧80KV<sub>p</sub>のX線を10 $\mu$ R照射した後、He-Neレーザ光(633nm)で輝尽励起し、輝尽性蛍光体層から放射される輝尽発光を光検出器(光電子増倍管)で光電変換し、この信号を画像再生装置によって画像として再生し、銀塩フィルム上に記録した。信号の大きさより、放射線画像変換パネルAのX線に対する感度を調べ、また得られた画像より、画像の変調伝達関数(MTF)及び粒状性を調べ第1表に示す。

第1表において、X線に対する感度は本発明の放射線画像変換パネルAを100として相対値で示してある。また、変調伝達関数(MTF)は、空間周波数が2サイクル/ $\mu$ mの時の値であり、粒状性は(良い、普通、悪い)をそれぞれ(O, $\Delta$ ,X)で示してある。

#### 実施例2

500 $\mu$ m厚のアルミニウム板にナイロン系感光性樹脂を130 $\mu$ m厚に塗布し、パターン露光、現像を施してアルミニウム板表面に第2図(b)に示すような微細凹凸パターンを形成し、支持体とした。前記

#### 【実施例】

次に実施例によって本発明を具体的に説明する。

#### 実施例1

500 $\mu$ m厚のアルミニウム板にフォトリソ樹脂を塗布し、パターン露光、現像を施してアルミニウム板表面に第2図(a)に示すような微細凹凸パターンを形成し、支持体とした。

尚微細凹凸パターンの大きさは80 $\mu$ m $\times$ 80 $\mu$ mであり厚さは40 $\mu$ mであった。

次にこの支持体を蒸着器中に設置し、抵抗加熱用のタングステンボート中にアルカリハライド輝尽性蛍光体(0.9RbBr・0.1CsF:0.01Tl)を入れ、抵抗加熱用電極にセットし、続いて蒸着器を排気して $2 \times 10^{-4}$ Torrの真空度とした。

次にタングステンボートに電流を流し、抵抗加熱法によってアルカリハライド輝尽性蛍光体を蒸発させ前記支持体上に輝尽性蛍光体層の層厚が300 $\mu$ mの厚さになるまで堆積させ、本発明の放射線画像変換パネルAを得た。

このようになして得られた本発明の放射線画像変

微細凹凸パターンの凹部の大きさは110 $\mu$ m $\times$ 110 $\mu$ mであり、凸部の幅は20 $\mu$ mであった。次にこの支持体上に実施例1と同様にして輝尽性蛍光体層を設けた後、該輝尽性蛍光体層上面を研磨して支持体表面の凸部を露出させ、本発明の放射線画像変換パネルBを得た。

このようにして得られた本発明の放射線画像変換パネルBは、実施例1と同様にして評価し、結果を第1表に併記する。

#### 実施例3

実施例1において、支持体として300 $\mu$ m厚の黒色ポリエチレンテレフタレートフィルム表面をエンボッシュ法によりエンボス加工して、微細凹凸パターンを形成して用いた以外は実施例1と同様にして本発明の放射線画像変換パネルCを得た。

このようにして得られた本発明の放射線画像変換パネルCは、実施例1と同様にして評価し、結果を第1表に併記する。

#### 比較例1

アルカリハライド輝尽性蛍光体(0.9RbBr・

0.1CsF:0.01Tl)8重量部とポリビニルブチラール樹脂1重量部と溶剤(シクロヘキサノン)5重量部を用いて混合・分散し、珪尽性蛍光体層用塗布液を調整した。次にこの塗布液を水平に置いた。300 $\mu$ 厚の支持体としての黒色ポリエチレンテフタレートフィルム上に均一に塗布し、自然乾燥させて300 $\mu$ 厚の珪尽性蛍光体層を形成した。

このようにして得られた比較の放射線画像変換パネルPは実施例1と同様にして評価し、結果を第1表に併記する。

#### 比較例2

比較例1において珪尽性蛍光体層の層厚を130 $\mu$ とした以外は比較例1と同様にして比較の放射線画像変換パネルQを得た。

このようにして得られた比較の放射線画像変換パネルQは実施例1と同様にして評価し、結果を第1表に併記する。

以下空白

第1表より明らかなように本発明の放射線画像変換パネルA～Cは、それぞれ相当する珪尽性蛍光体層厚を有する比較の放射線画像変換パネルP、Qに比べてX線感度が約2倍高くしかも画像の粒状性が優れていた。これは本発明の放射線画像変換パネルは珪尽性蛍光体層中に結着剤を含んでおらず珪尽性蛍光体の充填率が比較のパネルに比べて高くX線の吸収率が良いためである。

また、本発明の放射線画像変換パネルA～Cはそれぞれ相当する珪尽性蛍光体層厚を有する比較の放射線画像変換パネルP、Qに比べてX線感度が高いにもかかわらず鮮鋭性の点でも優れていた。

これは、本発明の放射線画像変換パネルにおいては支持体表面の微細凹凸パターンによって珪尽性蛍光体層を細分化した柱状ブロック構造としていたため、珪尽性蛍光体層中での珪尽励起光であるHe-Neレーザの散乱が抑制・減少するためである。

#### 【発明の効果】

以上述べてきたように、本発明によれば珪尽性

第1表

パネル	層厚( $\mu$ m)	X線感度	粒状性	鮮鋭性(%)
本発明のパネルA	300	100	○	41
B	130	43	△	49
C	300	10	○	40
比較のパネルP	300	56	△	31
Q	130	21	×	44

以下空白

蛍光体層が微細柱状ブロック構造を有するため、珪尽励起光の珪尽性蛍光体層中での散乱が著しく減少し、その結果画像の鮮鋭性を向上されることが可能である。

また、本発明によれば珪尽性蛍光体層厚の増大による画像の鮮鋭性の低下が小さいため、珪尽性蛍光体層厚を大きくすることにより、画像の鮮鋭性を低下させることなく放射線感度を向上させることが可能である。

また、本発明によれば珪尽性蛍光体層厚の増大による画像の鮮鋭性の低下が小さいため、珪尽性蛍光体層厚を大きくすることにより、画像の鮮鋭性を低下させることなく画像の粒状性を向上させることが可能である。

また、本発明によれば本発明の放射線画像変換パネルを安価に安定して製造することが可能である。

本発明はその効果が極めて大きく、工業的に有用である。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の放射線画像変換パネル及び製造工程中の支持体面の一部を示す断面図である。第2図は支持体面の凹凸パターンの一例を示す平面図である。第3図は本発明の放射線画像変換パネルの一例を示す図である。第4図(a)は本発明の一例に関する放射線画像変換パネルにおける輝尽性蛍光体層厚及び附着量と放射線に対する感度とを示す図であり、(b)は前記放射線画像変換パネルにおける輝尽性蛍光体層及び附着量と空間周波数が2サイクル/mmにおける変調伝達関数(MTF)とを示す図である。第5図は本発明に用いられる放射線画像変換方法の概略図である。第6図(a)は従来の放射線画像変換パネルにおける輝尽性蛍光体層及び附着量と放射線に対する感度とを示す図であり、(b)は前記従来の放射線画像変換パネルにおける輝尽性蛍光体層厚及び附着量と空間周波数が2サイクル/mmにおける変調伝達関数(MTF)とを示す図である。

10…パネル

11ij…凸部

(11ij)…凹部

12…支持体

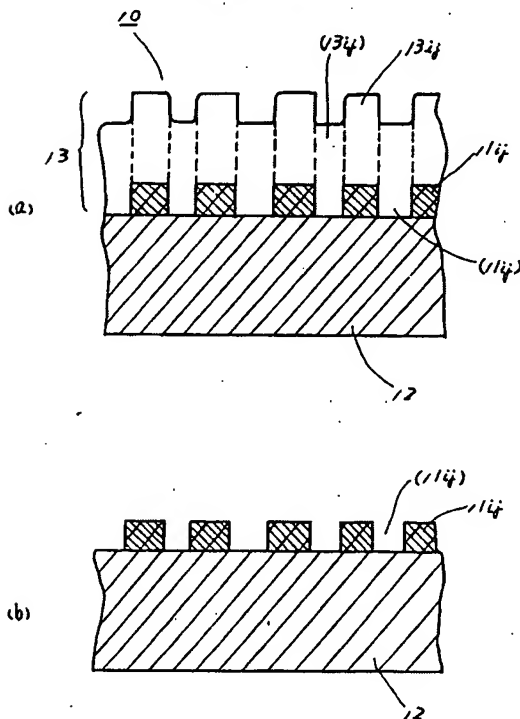
13…輝尽性蛍光体層

13ij…微細柱状ブロック

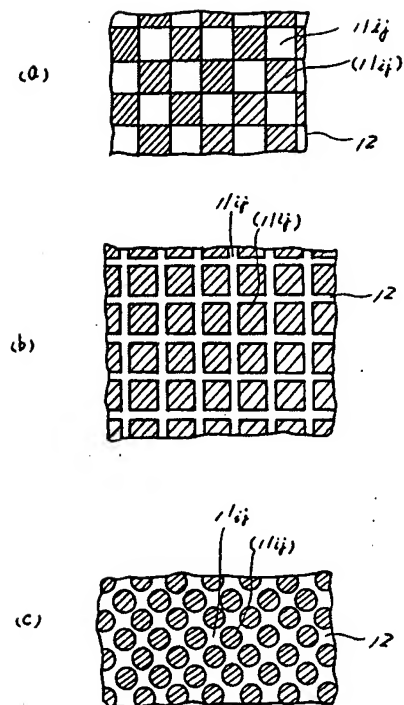
(13ij)…微細柱状ブロック

代理人 弁理士 野田 義 親

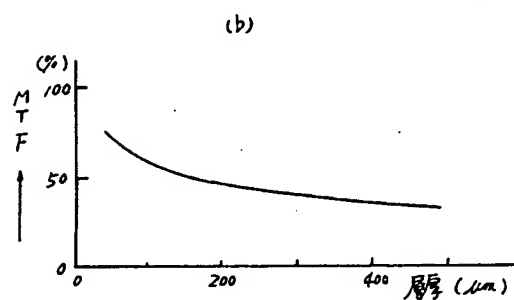
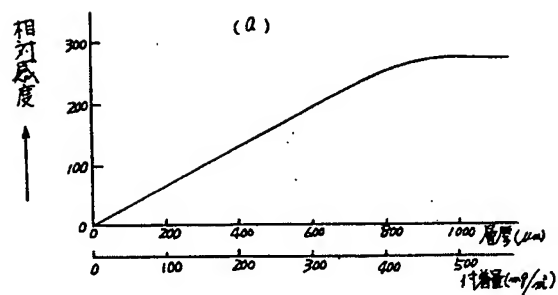
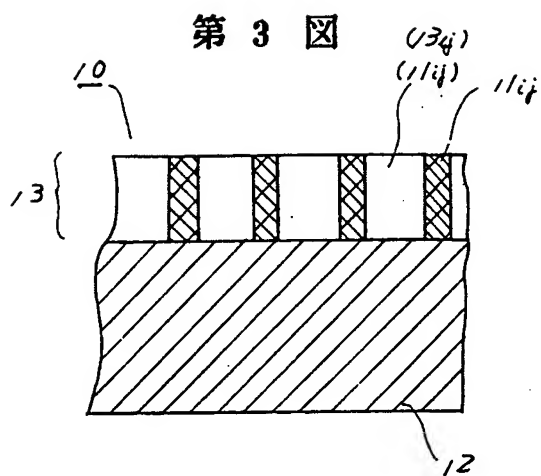
第1図



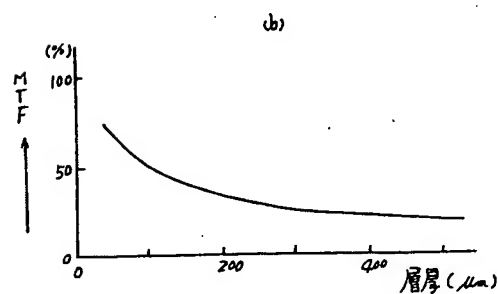
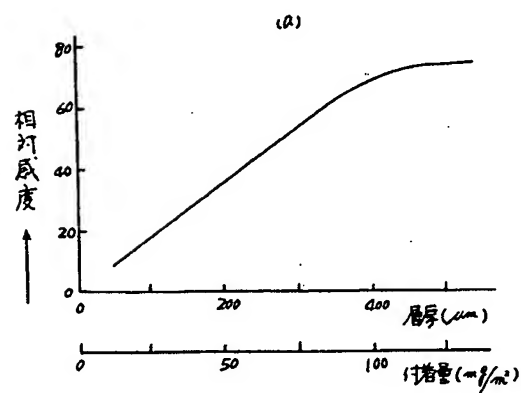
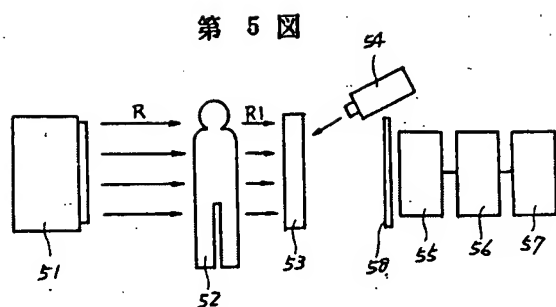
第2図



第 4 図



第 6 図



## 手続補正書

昭和60年 4月 5日

特許庁長官 志賀 学 殿

## 1. 事件の表示

昭和59年特許願第266913号

## 2. 発明の名称

放射線画像変換パネル及びその製造方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

名称 (127) 小西写真工業株式会社

代表取締役 井手 恵 生

連絡先

〒191

東京都日野市さくら町1番地

小西写真工業株式会社 (電話 0425-83-1521)

特 許 部

## 4. 補正命令の日付

自 発

## 手続補正書

昭和61年3月14日

特許庁長官 殿

## 1. 事件の表示

昭和59年特許願第266913号

## 2. 発明の名称

放射線画像変換パネル及びその製造方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

名称 (127) 小西写真工業株式会社

代表取締役 井手 恵 生

連絡先

〒191

東京都日野市さくら町1番地

小西写真工業株式会社(電話0425-83-1521)

特 許 部

## 4. 補正命令の日付 自発

## 5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

## 6. 補正の内容

明細書第32頁第1表の本発明のパネルCのX線感度の欄の「10」を「90」と補正する。

## 5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄。

## 6. 補正の内容

(1)発明の詳細な説明を次の如く補正する。

頁	行	補 正 前	補 正 後
4	18	輝尽性蛍光体層	輝尽性蛍光体層
7	13	低下していまい	低下していまい
8	3	輝尽性蛍光体層の透明性	輝尽性蛍光体層中での輝尽励起光及び輝尽発光の指向性
12	8	500nm	500nm
13	4	LiF:MgSO <sub>4</sub>	LiF、MgSO <sub>4</sub>
18	12	輝尽発光	輝尽発光
19	1	ガラス金属	ガラス、金属
19	18	蛍光体層群	蛍光体層
22	3	エレクトロビーム	エレクトロンビーム
10	10	好しくは	好しくは
24	8	ターゲットとして	ターゲットとして
25	4	輝尽性蛍光体層及び	輝尽性蛍光体層厚及び
13	13	輝尽性蛍光体層は透明性	輝尽性蛍光体層は輝尽励起光及び輝尽発光の指向性
25	19	パネル群	パネルの群
28	11	優れた群鋭性粒状性	優れた群鋭性、粒状性
28	20	このようなして	このようにして
31	4	置いた。	置いた
35	9	輝尽性蛍光体層及び	輝尽性蛍光体層厚及び
14	14		